

特 許 公 報 (B2)

昭57-25647

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑥ 公 昭57年(1982)5月31日

D 01 F 8/04

6768-4L

発明の数 1

(全7頁)

1

2

④導電性繊維

②特 願 昭49-119801

②出 願 昭49(1974)10月17日

③公 開 昭51-47200

③昭51(1976)4月22日

⑦発 明 者 児玉恒雄

大竹市黒川3の3の1

⑦発 明 者 笹木勲

大竹市黒川3の2の4

⑦発 明 者 宮崎昭夫

大竹市黒川3の2の1

①出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋二丁目3番19号

④代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

⑥引用文献

特 開 昭49-50216(JP,A)

⑦特許請求の範囲

1 熱可塑性重合体から成る芯さや型構造を有する複合繊維において、さや部分は少なくとも10重量%のカーボンブラックを熱可塑性重合体に分散させた導電性組成物から成り、かつ該さや部分が断面積の2~70%を占めると共に該さや部分を構成する熱可塑性重合体の紡糸時における溶解粘度が芯成分のそれよりも小なることを特徴とする導電性繊維。

発明の詳細な説明

本発明は芯さや型複合繊維のさや部分に導電性組成物を使用した導電性繊維に関する。

従来導電性繊維としてスチール繊維が代表的に知られている。しかし、このような金属繊維は単にコスト的に高価となるだけでなく加工作業性が劣り、例えば他の繊維素材と混織しカーペット等として使用する際には、金属繊維は使用中に容易に曲がりくみひかれるといった通常の繊維とは異なる好ましくない挙動を示すことが知られている。ま

た非導電性の繊維の表面に金属ノキを施し導電性を付与しようとする試みもあるが、製造工程が煩雑であり、かつ技術的に困難な問題を包含しており実用の域に達していない。

5 一方導電性のカーボンブラックを繊維中に均一に分散させる試みが米国特許第3706195号明細書等において知られているが、かかる方法では導電性を高めるためにカーボンブラックの含有率を増加させると、延伸可撓性が悪化すると同時に強度等の繊維物性の低下も著しく、十分な繊維性能を有する繊維の製造はできない。

本発明者らは導電性のカーボンブラックを高濃度に含有する導電性の良好な組成物を用いた導電性繊維の製造につき、鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、熱可塑性重合体から成る芯さや型構造を有する複合繊維において、さや部分は少なくとも10重量%のカーボンブラックを熱可塑性重合体に分散させた導電性組成物から成り、かつ該さや部分が断面積の2~70%を占めることを特徴とする導電性繊維にある。

本発明を更に詳細に説明する。本発明の芯さや型複合繊維は、熱可塑性重合体とカーボンブラックからなる導電性組成物のさや部分と繊維形成能を有する熱可塑性重合体から成る芯部分とから構成されるものである。

一般にカーボンブラックを熱可塑性重合体中に高濃度に添加していくと、得られる組成物は可塑性の低下、機械的物性の低下、溶解粘度の増大といった傾向を示し、この組成物を紡糸して通常の繊維並の強伸度物性を有する繊維を製造することは困難である。本発明では、この問題を解決するため、さや成分に導電性組成物を用い、芯成分には通常の繊維並の強伸度物性が延伸後に得られるような繊維形成能のある熱可塑性重合体を使用する。しかし、この種の複合繊維を安定に紡糸することは技術的に容易ではない。すなわち、さや成

3

分はカーボンブラックを高濃度に含有するため、その熔融粘度は高く芯成分と同程度の粘度にするには、高温、高圧に保つ必要がある。しかし、芯さやの熔融重合体間に大きな温度差が存在することは、紡糸の安定性上好ましいことではない。この点につき鋭意検討した結果、断面積に占めるさや部分を70%以下、より好ましくは50%以下に制約し、芯成分にはさや成分に使用されている重合体の熔融粘度に比較し、紡糸時の温度における熔融粘度が大きい熱可塑性重合体を使用することにより解決できることが明らかになった。すなわち、芯に高熔融粘度の熱可塑性重合体を使用することにより、紡糸時の芯さや間の温度差を小さく保つた上で芯成分の熔融粘度をさや成分より幾分大きくすることができ、この条件下で安定な紡糸が可能である。一方、芯さやの面積比を制限したことは1つには繊維強度からの制約であり、 1 g/d 程度以上の強度を複合繊維に与えるには断面積においてさや部分の占める面積の割合が70%以下である必要がある。加えて熔融挙動に差のある2成分の複合紡糸においては、安定紡糸成分の割合を比較的多くすることにより、先に述べた熔融粘度の問題と同様に紡糸の安定性を計る意味がある。

このような条件下において紡糸された未延伸糸は通常の繊維と同様、延伸することにより特に芯部分を主体として重合体を配向させ、繊維としての適度の強伸度を持つものを製造することができる。しかし、この延伸工程は、ある延伸倍率以上においては、導電性を低下させる方向に働く。すなわち、カーボンブラックを含有するさや成分については、カーボンブラックの含有率の少ない領域においては延伸による配向作用も見られるが、繊維に十分な強力を与える程度の延伸においても、繊維の線抵抗の増大は極めて大きくカーボンブラックの含有率は少なくとも10重量%であることが必要である。線抵抗値は濃度によっても異なった値をとるので、カーボンブラックの含有率との間に明確な関係を示すことは困難であるが、 $10^9\text{ }\Omega/\text{cm}$ (20 d 基準) 程度の導電性を有する繊維を製造するにはカーボンブラックの含有率として17重量%以上あることが好ましい。

カーボンブラックは、その製法からフーネス型、アセチレン型、チャネル型、等各種に分類で

4

きるが、熱可塑性重合体中に分散させ、良好な導電性を有するさや成分を得るのに適切なものには、フーネスブラックあるいはアセチレンブラックがある。通常、熱可塑性重合体中にカーボンブラックを分散させると、カーボンブラックの添加量を増すにつれて導電性は増すが、その添加量が8%未満では殆んど導電性を示さず、10~20%の領域では添加量が増すにつれて著しい電気抵抗の低下が見られ、それ以上では添加量の増大に伴い電気抵抗は漸減する。カーボンブラックを分散させるマトリックスの熱可塑性重合体によっても異なるが、一般に15重量%以上の添加量において良好な導電性組成物が得られる。

カーボンブラックを熱可塑性重合体中に均一に分散させる方法としては従来公知の各種の混練方法が適用可能であるが、ロール混練機を使用することは、工程が煩雑となるだけでなく、剪断力が大きいカーボンブラックの構造の破壊や再凝集がおりやすく適当な条件設定を必要とするため適切ではなく、スクリー型押出機を使用し、カーボンブラックをマトリックス中に分散させる方法を探ることが好ましい。なおこの混練分散工程において、高濃度のカーボンブラックとマトリックス間の相溶性、ならびに押出し作業性を改善する目的でフタル酸ジ-nオクチルあるいはフタル酸ジ-2エチルヘキシルといった減粘作用のあるものを添加すると良好な結果が得られる。

本発明複合繊維の芯部分を形成する繊維形成能のある熱可塑性重合体としては、ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリε-カプロアミド、ポリヘキサメチレンアジバミドに代表されるナイロン塩等のものが使用できる。一方さや部分に使用するのに適当なマトリックス熱可塑性重合体としては、必ずしも繊維形成能がある必要はなく、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアクリルあるいはこれらの共重合体等の中から適宜に選択されたものでよいが、紡糸時における熔融粘度が芯成分のそれよりも小さいものを使用することが望ましい。芯成分と同重合体の重合度の小さいものをさや成分のマトリックスとして使用することは、芯さや間の密着性が増すという点からも好適である。

本発明の複合繊維は、芯さや間の断面構造を持

5

つが、もちろん同心、円形形態に限られるものではなく、芯の偏心したもの、あるいは非円形断面形状を持つもの等においても、導電性繊維としての性能上の差は認められない。しかし芯さやの占める面積の割合については、もちろんさや部分の割合が増加するにつれ導電性は良好となるが、さや部分の割合が50%以上になった場合には大きな差は見られず、先にも述べた通り、強伸度等の物性値あるいは防糸の安定性という点からさや部分の占める割合は2~70%、好適には4~50%とすることが望ましい。

本発明の複合繊維は、その良好な導電性から例えばカーベットに使用して静電荷がたまることを防止することに使用したり、あるいは他の繊維編織素材の成分として使用することにより、同様な帯電防止効果を持たせたり、特殊用途の導電線あるいはシールド材料といった分野においても使用することができる。またこの導電性複合繊維はさや部分が導電性を有するため連続フィラメントとして使用しても、カットされたステープルファイバーとして使用しても永続的な導電性が維持される。

以下、実施例において本発明を説明するが、導電性繊維の線抵抗は、適宜な本数のフィラメントを2cmの距離を保つて導電性接着剤で固定し、3

実施例 1

極限粘度〔 η 〕が1.68(135℃テトラリン中で測定)、220℃におけるMI値(メルトイ

6

ンデックス)が121(密度0.1kg)のアイソタクチックポリプロピレン(PP)とブーアーク型カーボンブラック(C.B.)の比率をC.B./PP

5 5/95、10/90、15/85、17.5/82.5、20/80、22.5/77.5、25/75、40/60の割合で混合したものに対し、フタル酸ジ-n-オクテル(DOP)を各5p. h. r. 添加し、ヘンセルミキサーにて均一に混合した粉体を一般型のスクリーン挤出機にて押出し、C.B.の含有率の異なる8種のさや成分用の導電性組成物のペレットを作製した。

一方、芯成分としては〔 η 〕が203、220℃におけるMI値が89のPPを使用し、これらを使用し、芯成分の重合体の温度が220℃、さや成分の組成物の温度が280℃で溶融し、芯、さやの割合が2:1となるよう吐出量を調整した上で、紡出糸を320m/minの速度で巻取り、単糸横度60デニールの未延伸フィラメントを得た。得られた未延伸糸を110℃に保たれた加熱槽中で3倍に延伸した。得られた延伸糸の電気的ならびに物理的性質を第1表に示した。

この結果からC.B.の含有率の小さい領域においては、電気抵抗は著しく大きく、導電性を持たせるためには、C.B.の含有率が10%以上であることが必要であり、延伸糸が適度な導電性を有するためには、C.B.の含有率が17%程度以上であることが必要ことがわかった。なお製品7では発分横度炭が見られ、製品8では横度炭が非常に大きく、糸切れが生じやすかった。

第 1 表

製品番号	1	2	3	4	5	6	7	8
C.B 含有率 (%)	5	10	15	17.5	20	22.5	25	40
未延伸糸デニ ール	60	60	59	60	59	58	61	53
未延伸糸線抵抗 (g/cm)	$10^{12} >$	5.0×10^{11}	2.8×10^8	9.3×10^6	1.8×10^6	1.0×10^6	5.7×10^5	8.7×10^4
延伸糸デニ ール	20	20	20	20	20	19	22	21
線抵抗 (g/cm)	$10^{12} >$	$10^{12} >$	1.9×10^{11}	8.8×10^8	1.2×10^7	4.3×10^6	2.1×10^6	3.1×10^5
強度 (g/d)	3.1	2.9	2.7	2.7	2.5	2.3	2.3	2.0
伸度 (%)	52.1	54.3	51.3	50.7	53.4	47.6	52.8	47.9
初期ヤング率 (g/d)	333	31.1	30.5	29.7	26.4	27.3	26.7	21.3

実施例 2

さや成分としては、実施例1で使用したC、Bの含有率が22.5%であるペレットを用い、芯成分には5種のPP(〔η〕が1.32、1.55、2.03、2.46、2.76、2.20℃におけるMI値が各々148、121、89、72、63)を使用し、複合繊維製造用の紡糸機を使用し、芯成分の重合体の温度を220℃、さや成分の組成物を280℃で溶解し、芯さやの吐出量の割合が4:1となるよう調整した上で320m/mmの速度で巻取り単糸繊度60デニールの未延伸糸を紡糸した。

この結果、可紡性に明確な傾向が見られ、重合度の低いもの、すなわち溶解粘度の小さいものを芯成分に使用すると極端に紡糸が不安定となつた。具体的には、〔η〕が1.32であるものを芯成分に使用すると糸切れがたびたび生じ、得られる未延伸糸の繊度斑も大きかつた。〔η〕が1.68の*

ものを使用したものにおいてもかなり繊度斑が見られたが、〔η〕が2.01、2.30、2.43のものにおいては安定な紡糸が可能であつた。

実施例 3

さや成分として実施例1にて使用したカーボンブラックの含有率が25%であるペレットを用い、一方芯成分には〔η〕が2.01、2.20℃におけるMI値が89であるPPを使用し、複合繊維用紡糸機を使用し、芯成分の重合体を220℃、さや成分の組成物を280℃で溶解し、芯さやの占める面積の割合が変化するように吐出量の割合を変化させ巻取スピード320m/mmにおいて数種の未延伸糸を作製した。吐出量の割合は芯/さやを98/2、96/4、92/8、80/20、65/35、50/50、35/65のように変化させた。このようにして得られた糸は実施例1と同様にして3倍延伸を行つた。芯/さやの変化と物性の変化を第2表に示す。

第 2 表

製品番号	6	7	8	9	10	11
芯/さや	98/2	96/4	92/8	80/20	65/35	50/50
デニール	21	20	20	21	19	21
電気抵抗 (Ω/cm)	8.9×10^7	2.7×10^7	1.2×10^7	4.2×10^6	1.9×10^6	1.3×10^6
強度 (g/d)	3.0	2.9	2.6	2.5	2.2	2.2
伸度(%)	55.8	59.4	49.3	51.2	45.8	47.3
初期ヤング率 (g/d)	37.6	33.4	35.1	33.7	31.0	31.3

この結果紡糸時の安定性の点では、さや部分の割合が増加するにしたがい、劣る傾向がみられ芯/さやが50/50の場合は繊度斑が相当大きなものとなり、35/65では糸切れが大きく紡糸できなかつた。

実施例 4

フアーネス型のカーボンブラック25部を極限粘度〔η〕が、2.07(21℃m-クレゾールで測定)、250℃におけるMI値が74(荷重6.1kg)262℃のMI値は103である6ナ

押出し、さや成分用の導電性ペレットを作製した。一方芯成分には〔η〕が2.35、MI値が60である6ナイロンを使用し、芯成分の重合体を250℃、さや成分の組成物を275℃にて溶解し、複合繊維紡糸機を使用し、芯/さやの吐出量の割合3/1に保ち巻取速度300m/mmで繊度70デニールの未延伸糸を得た。得られた糸を145℃に保つた加熱板上を通し、延伸倍率を変化させた数種の糸を試作した。これらについて各種物性を測定した結果を第3表に示す。

第 3 表

製品番号	12	13	14	15	16	17	18
延伸倍率	1.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
デニール	70	36	30	24	20	17	16
電気抵抗 (Ω/cm)	1.5×10^6	2.1×10^6	2.9×10^6	8.3×10^6	2.5×10^7	1.3×10^8	1.7×10^9
強度 (g/d)	—	1.7	2.5	2.7	3.3	3.8	4.4
伸度 (%)	—	270.2	145.7	80.1	59.3	42.1	36.3
初期ヤング率 (g/d)	—	19.3	23.3	25.4	26.0	32.4	54.2

実施例 5

実施例4で使したさや成分用導電性ペレットをさや成分として使用し、芯成分として極限粘度〔 η 〕が0.72であり(35℃ o-クロロフェノールで測定)、262℃におけるMI値が71であるポリエチレンテレフタレートを使用する。芯成分の重合体は280℃で溶解されるが紡糸口金バックを通過する間に262℃にまで下げられる。一方さや成分の組成物は275℃の溶解温度で吐出される。芯/さやの吐出量比を4/1となるよう複合繊維紡糸機を調整し、巻取速度310 m/minにて織度65デニールの未延伸糸を紡出した。得られた糸を90℃の加熱板を通し、3倍延伸したところ、24デニール、線抵抗 $1.2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}$ 、強力3.7 g/d、伸度53.6%、初期ヤング率40.3 g/dの物性値を持つ導電性繊維が得られ*

15%に。

実施例 6

実施例1で製造した製品番号4の導電性繊維をカット長15.2cmにカットしたステープルファイバーを、18デニールの同カット長のポリプロピレンステープルファイバーと混用率を数種変化させ、混紡し、2.8捻番手/2プライ、3.5Z捻り/3.5S捻りの紡績糸とした。この糸を使用し、ポリプロピレン製のスリットテープを編織してなる基布に1/10ゲージ、ステッチ9でタフタイングしカット長13mmのカットパイルカーペットを作った。このカーペットはNBRラテックスにより通常のパッキング処理を施した後、ゴムローラー摩擦帯電圧試験により、帯電性の評価を行った。その結果を第4表に示す。

第 4 表

導電性繊維の 混紡率 (%)	0	0.5	1	2	5
帯電圧 (V)	5800	3000	2700	2300	1600

(21℃、相対湿度40%下の試験)

実施例 7

実施例4で製造した製品番号16の導電性繊維の適宜な本数を18d/50fのナイロンフィラメントと合燃した。このフィラメントを用い、

401/10ゲージ、ステッチ15、パイル高約10mmのループカーペットを作り、パッキング処理を施した後、実施例6と同様な条件下で、摩擦帯電圧を測定した。その結果を第5表に示す

13

14

第 5 表

1フィラメント当りの含 燃した導電性繊維の本数	0	1	2	4
摩擦帯電圧 (V)	6 0 0 0	3 2 0 0	2 9 0 0	2 2 0 0